



Espacenet

Bibliographic data: JP 62167379 (A)

HOT-MELT TYPE ADHESIVE

Publication date: 1987-07-23
Inventor(s): MARUYA KAZUO; ASHIDA TADASHI ±
Applicant(s): NISSAN MOTOR ±
Classification:
 - international: C09J161/06; (IPC1-7): C09J3/16
 - European:
Application number: JP19860008047 19860120
Priority number(s): JP19860008047 19860120

Abstract of JP 62167379 (A)

PURPOSE: The titled adhesive having improved heat resistance, water resistance and rigidity, comprising a specific cured phenolic resin, a specific modified polyolefin and an unmodified polyolefin as main components. **CONSTITUTION:** The aimed adhesive comprising (A) a granular cured phenolic resin containing a reactive methylol group in the molecule, (B) a modified polyolefin wherein a polyolefin (preferably PP) is partially or totally grafted with one or more monomers selected from an unsaturated carboxylic acid (e.g., maleic anhydride, etc.) and its derivative and (C) an unmodified polyolefin as main components. 5-20wt% component A is preferably blended with 5-30wt% component B and 10-50wt% component C.

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-167379

⑮ Int.Cl.⁴

C 09 J 3/16

識別記号

J E S

庁内整理番号

7102-4J

⑯ 公開 昭和62年(1987)7月23日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑰ 発明の名称 ホットメルト型接着剤

⑱ 特 願 昭61-8047

⑲ 出 願 昭61(1986)1月20日

⑳ 発 明 者 丸 矢 一 夫 横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
㉑ 発 明 者 芦 田 正 横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
㉒ 出 願 人 日産自動車株式会社 横浜市神奈川区宝町2番地
㉓ 代 理 人 弁理士 杉村 暁秀 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 ホットメルト型接着剤

2. 特許請求の範囲

1. (a)分子内に反応性のメチロール基を有する粒状のフェノール樹脂硬化物と、(b)ポリオレフィンの一部または全部が不飽和カルボン酸またはその誘導体から選ばれた少なくとも1種のモノマでグラフトされた変性ポリオレフィンと、(c)未変性ポリオレフィンを主成分としたホットメルト型接着剤。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明はホットメルト型の接着剤に関するもので、更に詳細には耐熱性、耐水性、剛性が良好な改質ポリオレフィンを主体とするホットメルト型接着剤に関するものである。

(従来の技術)

従来よりホットメルト型接着剤はポリエチレン、エチレン酢酸ビニル共重合体、アイオノマー、ナイロン等の熱可塑性樹脂を主成分とするものが知

られている。ポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、アイオノマー等は金属などの接着に使用した場合、十分な接着強度が得られないため、実用に供し難く、高強度を要求される接着にはほとんど使用されていない。またナイロンは金属に対しある程度の接着力を有しているが、さらに接着力の向上を目的として種々の改良が試みられている(例えば特開昭56-18670号公報)。さらにナイロンは、材料自体透水性が大きく耐水性に劣ることもあり、接着性、耐久性に優れたホットメルト接着剤の開発が望まれている。

(発明が解決しようとする問題点)

一方ポリプロピレンは安価な熱可塑性樹脂であり、耐熱性も比較的高い。しかし、極性がなく、表面エネルギーが高いことから接着性を有さない。このため、ポリプロピレン(PP)を不飽和カルボン酸またはその誘導体をグラフト重合することにより、極性を付与し、ナイロン等との積層体を製造するのに用いられている(特開昭52-26548号公報参照)。しかしポリプロピレンについても、

接着後の耐熱性や剛性が小さく、構造用のホットメルト型接着剤として用いるのに不十分である。このような改良ポリプロピレン(グラフト物)はガラス繊維を添加してシラノール基と酸基の間に結合を生じさせることによつて、耐熱性を上げる方法が知られている。しかしガラス繊維を80重量%以上添加しなければ十分な効果が得られないため、ホットメルト型接着剤としては適当でないという問題点があつた。

(問題点を解決するための手段)

この発明は、上記問題点を解決した、耐熱性が良好であり、剛性、引張り強さに優れたポリオレフィン系の接着剤に関するものであり、この接着剤は、(a)分子内に反応性のメチロール基を有する粒状のフェノール樹脂硬化物と、(b)ポリオレフィンの一部または全部が不飽和カルボン酸またはその誘導体から選ばれた少なくとも1種のモノマでグラフトされた変性ポリオレフィンと、(c)未変性ポリオレフィンを主成分としたものである。

この発明に用いられる分子内に反応性のメチロ

用いるのが良い。不飽和カルボン酸としては一般には無水マレイン酸が用いられる。グラフトする方法としては、特公昭51-10265号公報等に表示されている押出機による方法、特公昭55-5766号公報等に表示されているパンバリミキサによる方法の他、有機溶剤としてヘキサン等を用いる特開昭58-47002号公報に表示されている方法が知られているが、この発明では、いずれの方法によるものも使用できる。また不飽和カルボン酸またはその誘導体の添加量(以下グラフト化率という)は0.01~10%の範囲が一般的であり、好ましくは0.03~1%であり、更に好ましくは0.05~0.5%である。

またこの発明に用いられる未変性ポリオレフィンは、ホモポリマ、エチレン・プロピレンブロック共重合体、エチレンプロピレンランダム共重合体、高密度ポリエチレンなどが一般的である。

この発明においては、上記三成分の他にポリエチレン、ポリエチレンビニルアセテート(EVA)、ポリエチレンエチルアクリート(EEA)などのポ

ール基を有する粒状のフェノール樹脂硬化物とは、塩酸とホルマリン液の中にフェノール液をいれて重縮合反応させて得られるものが一般的であるが、これのみに限定されずいずれの方法によつて得られたものでもよいが、ここにおける縮合反応はフェノール樹脂が完全に硬化するまでに行つてはならない。すなわち分子内に反応性のメチロール基が残留していることが必要である。但し硬化反応の進行が不十分な場合には、粒状のフェノール樹脂硬化物とはならず、作業性に劣る他、他の構成成分と混合、混練する際に、反応するため、安定的な処理ができない。このため熱不融の状態まで反応させたものが好ましい。

次に、この発明に用いられる変性ポリオレフィンはポリオレフィンの一部または全部を不飽和カルボン酸またはその誘導体から選ばれた少なくとも1種類のモノマでグラフトされたものである。母材となるポリオレフィンとしてはポリプロピレンまたはポリエチレンが一般的に用いられる。耐熱性、剛性、引張り強さの点ではポリプロピレンを

ポリオレフィン系の熱可塑性樹脂、タルク、炭酸カルシウム等のフィラ、ガラス繊維、炭素繊維などが所要に応じて適宜添加される。ガラス繊維、炭素繊維は表面処理されていても、いなくてもよい。

次に、この発明の接着剤の組成比率について説明する。

(a)成分の粒状のフェノール樹脂硬化物の組成比率は、含有する反応性のメチロール基の濃度によつて異なるため一概に定めることはできない。しかし1重量%未満であれば分散が困難で効果が得られず、一方50重量%を越えると熱可塑性樹脂としての流動性や耐熱性が得られないので、通常1~50重量%とするが、好ましくは3~30重量%、更に好ましくは5~20重量%とするのが良い。

同様に(b)成分の変性ポリオレフィンの配合量についてもグラフト化率によつて異なるため、一概に定めることはできないが、一般には1~50重量%、好ましくは5~30重量%とするのがよい。

(b)成分の配合量が上記の量より少ないと添加効果

が期待できず、また上記の量より多くしても効果としてはほぼ変わらずコストが増加するだけなので(b)成分の配合量は上記範囲とするのが望ましい。

また(c)成分の未変性ポリオレフィンの配合量は、上記(a)、(b)成分以外のほぼ残部をめぐりて決められ、通常5～70重量%、好ましくは10～50重量%の範囲とする。

この発明のホットメルト型接着剤は上記(a)、(b)および(c)成分に、所要に応じて前記タルク等のフィラ、エラストマ等の他の添加剤を加えて混練後所望形状に成形される。混練工程においては(a)、(b)、(c)成分を一緒に混練してもよいが、(a)成分の粒状のフェノール樹脂硬化物と(c)成分の未変性ポリオレフィンをあらかじめ混練すると、(a)成分のフェノール樹脂硬化物の分散が良好となるので好ましい。ここにいう混練とは、1軸または2軸のスクリー式押出機、ニーダ、バンバリミキサ等のロータ式混練機によつて熔融状態の組成物にせん断をかけながら分散せしめる工法をいう。この混練時に(b)成分の変性ポリオレフィンを添加する

と、混練工程で反応が起こり、接着剤としての流動性が低下する他物性上も好ましくない。この混練物と変性ポリオレフィンの混合は、ドライブレンドでもよく、また1軸スクリー式押出機等のできるだけせん断がかからないように熔融混合してもよい。

この発明の接着剤にタルク等の無機フィラやエラストマを添加するときは、混練工程で添加するのがよい。またガラス繊維は混練工程では添加せず、その後の工程で添加するのがよい。

(実施例)

以下この発明を実施例および比較例により説明する。尚例中接着強度は次の測定法により評価した。

測定法

接着強度の測定

被着材(軟鋼板)をトリクレンで脱脂して接着剤を200℃にてホットメルトアプリータで熔融塗布し、直ちに軟鋼板同志をクリップで圧着した。

恒温室(24℃, 60%RH)に24時間放置した後、JIS K6850に従い引張せん断強度を求めた。

次に上記手順で作成したテストピースを50℃、95%RH、7日間の耐湿試験を行い接着強度の低下をみた。また熱時接着強度は80℃の恒温槽にて30分放置させた後測定した。

実施例 1

粒状のフェノール樹脂硬化物としては、鐘紡(株)製R800を選び、変性ポリプロピレンとしては日本石油化学製TL4-500を選び、未変性のポリオレフィンとしては出光石油化学工業(株)製J5053Hを選んだ。

R800 1kg、TL4-500 2kgおよびJ5053H 7kgを各々計量し、1軸押出機(日本製鋼製40ミリ)で造粒してペレットを得た。これにつき前記測定法に示す方法で接着強度を測定し、この結果を第1表に示す。

実施例 2

素材として実施例1と同様のものを選んだ。先

ずR800 1kgとJ5053H 7kgをバンバリミキサを用いて、無加熱、無冷却で最高速回転で混練した後、粉碎してプレミックスA 8kgを得た。プレミックスA 8kgにTL4-500 2kgを加えて混合したのち前記した1軸押出機で造粒してペレットを得た。これについて実施例と同様に評価した結果を第1表に示す。

実施例 3

素材としては実施例1と同様のものを選んだ。R800 2kgとJ5053H 6kgを2軸押出機(池貝鉄工所、PCM30)を用いて混練したのち粉碎してプレミックスB 8kgを得た。このプレミックスにTL4-500を2kg添加したのち、実施例2と同様に造粒して得られた材料について実施例1と同様に接着強度(引張せん断強度)を評価した。評価結果を第1表に示す。

次に未変性ポリプロピレンであるJ5053Hの赤外線スペクトル(IR)を第1図に示し、マレイン酸でグラフトされた変性ポリプロピレンであるTL4-500のIRを第2図に示す。第2図より

$1200 \sim 1300 \text{ CM}^{-1}$, $1700 \sim 1800 \text{ CM}^{-1}$ にある $\text{C}=\text{C}=\text{O}$ のピークが特徴である。またグラフト重合しているためマレイン酸の $-\text{C}=\text{C}-$ のピークは消失している。

第3図および第4図に本実施例の接着剤およびこれを射出成形して得られた成形体を 140°C で1時間熱処理したもののIRを示す。第3図では $1700 \sim 1800 \text{ CM}^{-1}$ のピークが小さくなると同時に 1600 CM^{-1} にフェノールのピークが出ている。また第4図では $1200 \sim 1300 \text{ CM}^{-1}$ および $1700 \sim 1800 \text{ CM}^{-1}$ のピークは消失している。これは変性ポリプロピレンの $\text{C}=\text{C}-\text{OH}$ とフェノール樹脂硬化物に含有されるメチロール基が反応したためと推定される。この反応機構は明らかではないが、このIRを示す組成物は耐熱性が極めて向上している。

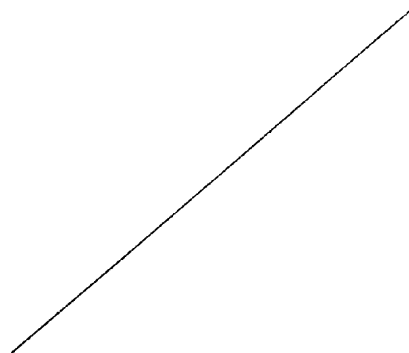
比較例1

J5053H7とJL4-5003を混合した後、1軸押出機で造粒してペレットを得た。これ

について実施例1と同様に評価し、この結果を第1表に示す。

比較例2

J5053H7とR-8003を混合したのち1軸押出機で造粒してペレットを得た。このペレットについて実施例1と同様に評価し、この結果を第1表に示す。



第1表

| 項 目 | 実 施 例 | | | | | 比 較 例 | |
|------------------------------------|-------|-----|-----|-----|-----|-------|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 1 | 2 |
| 引張せん断強度 kg/cm^2 | 168 | 185 | 210 | 155 | 195 | 81 | 117 |
| 初 期 | 160 | 179 | 195 | 148 | 188 | 63 | 106 |
| 耐 湿 後 (50℃、95%RH、7日) | 112 | 118 | 128 | 105 | 121 | 42 | 73 |
| 高 温 時(80℃) | | | | | | | |

被着材: JIS 3141 SPCC 軟鋼板をトリクレンで脱脂

板厚 1.6 mm

測定条件: オートグラフ 島津製作所製 DSS2000

クロソックスベツド速度 50 mm/分

(発明の効果)

以上説明してきたように、この発明のホットメルト型接着剤は、(a)、(b)および(c)成分を主成分としたことにより実施例および比較例から明らかなように、極めて良好な引張りせん断強度を有し、耐湿性、耐熱性、剛性が改善されたという効果が得られた。

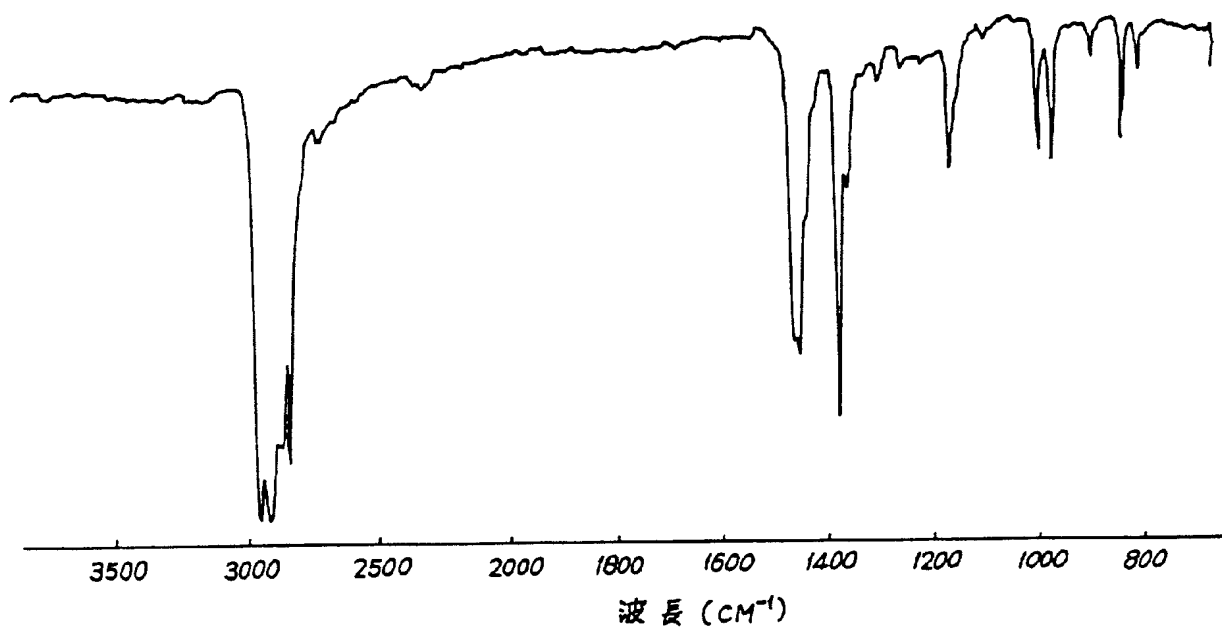
4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例3で用いた未変性ポリプロピレンの赤外スペクトル線図、

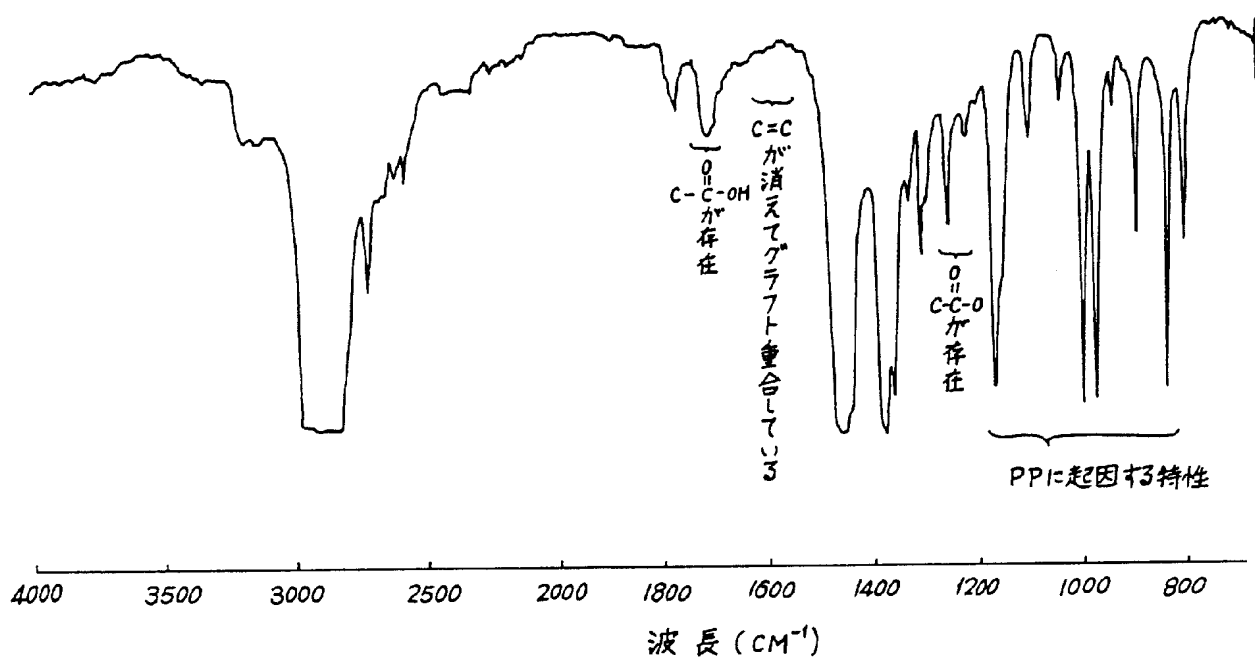
第2図は実施例で用いたマレイン酸でグラフトされた変性ポリプロピレンの赤外スペクトル線図、

第3図および第4図は実施例3で得た接着剤、および成形体の加熱処理後の赤外スペクトル線図である。

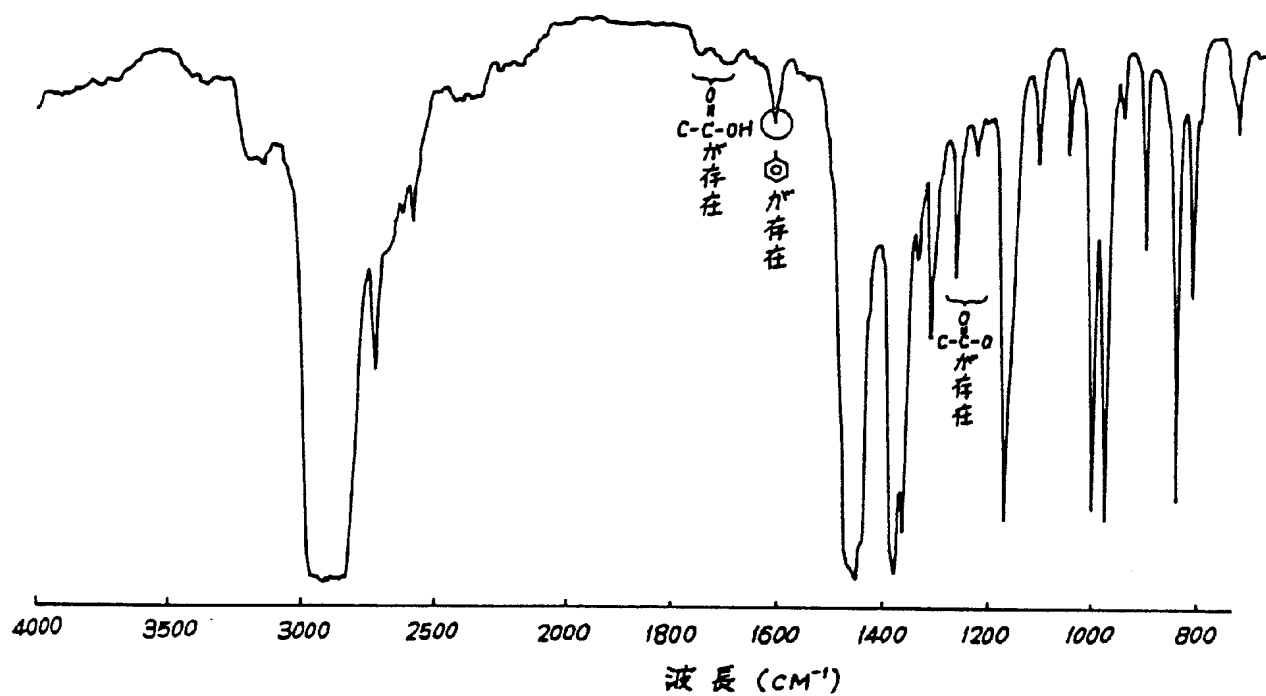
第 1 図



第 2 図



第 3 図



第 4 図

